

529849

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



31 MAR 2005



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031261 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 65/333, G11B  
5/735, C07C 217/42, 217/50, 217/28, C10M 105/58,  
107/44 // C10N 40:18

兵庫県 神戸市 中央区港島南町 5 丁目 5 番 3 号 株式  
会社松村石油研究所内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012570

(74) 代理人: 田村 巖 (TAMURA, Iwao); 〒561-0872 大阪府  
豊中市 寺内 1 丁目 9 番 2 2 号 田村特許事務所 Osaka  
(JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 1 日 (01.10.2003)

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-324525 2002 年 10 月 1 日 (01.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会  
社松村石油研究所 (MATSUMURA OIL RESEARCH  
CORP.) [JP/JP]; 〒650-0047 兵庫県 神戸市 中央区港島  
南町 5 丁目 5 番 3 号 Hyogo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

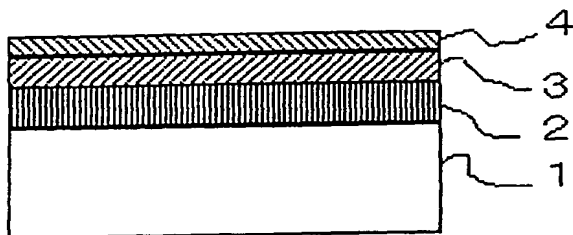
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤田 民生  
(AKADA, Tamio) [JP/JP]; 〒650-0047 兵庫県 神戸市 中  
央区港島南町 5 丁目 5 番 3 号 株式会社松村石油研究  
所内 Hyogo (JP). 小林 永芳 (KOBAYASHI, Nagayoshi)  
[JP/JP]; 〒650-0047 兵庫県 神戸市 中央区港島南町  
5 丁目 5 番 3 号 株式会社松村石油研究所内 Hyogo  
(JP). 藤井 祥伸 (FUJII, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒650-0047

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PERFLUOROPOLYETHER COMPOUND AND LUBRICANT AND MAGNETIC DISK USING SAME

(54) 発明の名称: パーフルオロポリエーテル化合物、およびこれを用いた潤滑剤ならびに磁気ディスク



(57) Abstract: A compound represented by  
the following formula (I) and a lubricant and a  
magnetic disk using such a compound are disclosed.  
 $A-CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2CH_2-B$  (I)  
(wherein A is an amino group having a hydroxyl group;  
B is a hydroxyl group, an amino group not having a  
hydroxyl group, or an amino group having a hydroxyl  
group; m is a real number from 5 to 36; and n is a real  
number from 4 to 30.)

(57) 要約: 式 (I) で表される化合物及びこれを用いた潤滑剤ならびに磁気ディスク。  
 $A-CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2CH_2-B$  (I) (式中 A は水酸基を有する  
アミノ基、B は水酸基、水酸基を有しないアミノ基又は水酸基を有するアミノ基であり、m は 5 ~ 36 の実  
数、n は 4 ~ 30 の実数である。)

WO 2004/031261 A1

## 明 細 書

パーフルオロポリエーテル化合物、およびこれを用いた潤滑剤  
ならびに磁気ディスク

5

## 技術分野

本発明は、アミノ基と水酸基を含むフッ素化合物およびアミノ基と水酸基を含むフッ素化合物を含有する潤滑剤、およびこれを用いた磁気ディスクに関する。さらに詳しくは、大容量記録媒体である磁気ディスク、磁気テープなどの記録媒体用の潤滑剤に使用される化合物およびそれを含有する潤滑剤に関する。

10

## 背景技術

磁気ディスクの記録密度の増大に伴い、記録媒体である磁気ディスクと情報の記録・再生を行うヘッドとの距離は殆ど接触するまで狭くなっている。磁気ディスク表面にはヘッドとの接触・摺動の際の摩耗を抑える目的で潤滑層が設けられている。この潤滑層は通常潤滑剤を磁気ディスク表面に塗布して形成している。

15

該潤滑剤としては一般にパーフルオロポリエーテルが用いられ、なかでもヘッドとの粘着力が低く、低摩擦力を有するアウシモント社製のF o m b l i n系化合物が主流である。F o m b l i n系化合物の基本骨格は繰返し単位が  $(CF_2CF_2O)_m-(CF_2CF_2O)_n$  のパーフルオロポリエーテルである。

20

しかし、F o m b l i n系のパーフルオロポリエーテルはヘッドの部材中の  $Al_2O_3$  がルイス酸としてパーフルオロポリエーテル鎖中の酸素原子と反応してその鎖を切断する（例えば、非特許文献1参照）。この切断が進行するとF o m b l i n系のパーフルオロポリエーテルは低分子化し、最終的には磁気ディスク上から揮発する。

25

F o m b l i n系のパーフルオロポリエーテルの分解を抑制する添加剤としてダウケミカル株式会社製X-1 Pが知られている。X-1 Pは分子内にシクロホスファゼン環を有し、この環にフルオロフェノキシ基とトリフルオロメチルフェノキシ基が6個結合した構造である。

- 5 X-1 Pの潤滑剤分解抑制効果はシクロホスファゼン環がパーフルオロポリエーテルに先立ち $Al_2O_3$ と相互作用することで、パーフルオロポリエーテルの分解を抑制する（例えば、非特許文献2参照）。しかし、X-1 Pは末端にメトキシ基またはエトキシ基を有するパーフルオロブタンを基本構造とする溶媒（例えば、3M株式会社製HFE-7100, HFE-7200）にはある程度溶解
- 10 するものの、通常潤滑剤の塗布に用いるパーフルオロカーボン系の溶媒には溶解しない。また、パーフルオロポリエーテルとの相溶性も低い。このため磁気ディスク表面の潤滑層が相分離を引起し、均一な潤滑層が形成されない。

- さらに、X-1 Pのような添加剤を使用することは、潤滑剤を塗布したディスクを製造する上で種々の問題が生じる。例えば、上記のように使用可能な溶剤が
- 15 限定されることが考えられる。また、ディスクに潤滑剤をディップコート法により塗布する際、メインの潤滑剤と添加剤のディスク上への吸着力が異なる場合には、これらの化合物を溶剤に溶解させた浴槽中での各々の濃度が経時的に変化する。浴槽中での各成分の濃度が変化した場合、ディスク上に形成される潤滑層の成分比も変化することになり、ディスクの品質管理が困難かつ煩雑になるという
- 20 問題が生じる。

- 一方、磁気ディスク装置においては、ドライブ装置の起動・停止方式として、ドライブ装置の停止、起動の際に磁気ヘッドがディスクに接触して触れ合うコンタクト・スタート・ストップ（CSS）方式が主流となっている。しかし、そのような磁気ディスク装置においては、ディスク起動時のディスクとヘッドの間には大きな粘着力がかかり、ヘッドがディスクと長時間接触した状態からディスク
- 25

が再起動する際に高いスティクション（吸着）が発生してディスクが起動できなくなる恐れがある。このため、ディスク停止時にヘッドがディスク面外に退避するランプ・ロード・アンロード（L/U）方式も採用されている。

近年、ディスク装置の高記録密度化や高速処理化が加速してきており、これに対応してヘッドとディスクの距離（浮上量）を短く（低く）したり、ディスクの回転速度を速くする必要がある。ヘッドとディスクが接触しない機構となっているL/U方式においても、低浮上量化や高速化に伴い、ヘッドとディスクの接触頻度が増大し潤滑剤がディスク表面からヘッドに移行したり、ディスク面外に飛散し、潤滑層が喪失する。その結果、ディスクの損傷に至ることがあるため、

5 L/U方式においては、ディスク表面との密着性が強い潤滑剤が望ましい。

このような潤滑剤として、分子内に極性基を複数個持つFomblin系のパーフルオロポリエーテル（Fomblin Zdol、Fomblin Z-Tetraol等）があるが、上述のような $Al_2O_3$ との反応の結果、パーフルオロポリエーテル鎖の切断・分解は進行し、最終的にディスク上から揮発する現象を回避できない。

10

一方、分子内にパーフルオロポリエーテル鎖を有しているにもかかわらず $Al_2O_3$ による分解が抑制される化合物として、パーフルオロポリエーテルの末端がアルキルアミンである化合物の開示がある（例えば、特許文献1参照）。また、ヘッドへの移行が少ないアミノ基を末端に有するパーフルオロポリエーテル系潤滑剤が開示されている（例えば、特許文献2参照）。当該特許文献に例示されているアミノ基は、脂肪族、脂環族、芳香族のアミン化合物由来のアミノ基である。しかし、該化合物は、ディスク表面との密着性に寄与する極性基成分が少なく、高速回転するディスク装置においては解決しなければならない課題である。

20

以上のように、磁気ディスク装置の高性能化に向けて、潤滑剤および磁気ディスクの高性能化が従来以上に重要度を増している。

25

〔非特許文献1〕

Macromolecules、1992年、25巻、p. 6791-6799

〔非特許文献2〕

5 Proceedings of The Micromechanics  
for Information and Precision  
Equipment Conference, Tokyo, Japan,  
1997年、p. 367-370

〔特許文献1〕 米国特許第6083600号明細書

10 〔特許文献2〕 特開平11-172268号公報

現在、磁気ディスク用の潤滑剤は低飛散性と良好な摺動特性を有するパーフル  
オロポリエーテルを基本骨格とする誘導体が主に用いられている。情報の記録・  
再生の高速化を図るためディスクの回転数は近い将来15,000rpm以上と  
なる可能性が高い。ディスクの回転数が大きくなるにつれ潤滑剤の飛散が大き  
15 なる傾向がある。これは高回転になるにつれディスクの回転速度が上昇するた  
めだけでなく装置全体の温度の上昇も大きな因子になる。

また、高回転で長期摺動を行うと潤滑剤が分解して、潤滑層が薄くなり十分な  
摺動特性を示さなくなり最終的にディスクの記録層の破壊に至る問題もある。さ  
らに、ディスク表面とヘッドの粘着が大きいとディスクを回転させるスピンドル  
20 モーターに負担がかかりすぎてディスクの回転が停止してしまう。トルクの大き  
なスピンドルモーターを用いて強制的に回転させると、ヘッドの破壊やディスク  
の損傷を起こす可能性がある。ディスクの損傷は記録層の破壊につながるため装  
置の信頼性を確保する上でディスクへの吸着力が強く、かつ分解しにくい潤滑剤  
が必要である。

25 さらに添加剤を併用することによるディスク製造上の煩雑さを回避するために

も、単独で利用できる潤滑剤の開発が重要となっている。

上記の課題を解決するため種々の化合物を合成しその特性を検討した。

その結果、パーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミノ基である化合物が上記課題を克服することを見出した。

- 5     また該化合物を潤滑層に用いた磁気ディスクが高回転でのディスク装置に適することも見出した。

#### 発明の開示

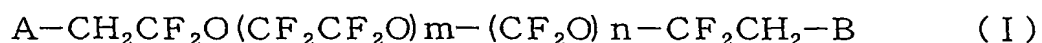
本発明は以下の発明に係る。

- 10    式（I）で表される化合物。



（式中Aは水酸基を有するアミノ基、Bは水酸基、水酸基を有しないアミノ基又は水酸基を有するアミノ基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。）

- 15    （2）式（I）の化合物を含有する潤滑剤。



（式中Aは水酸基を有するアミノ基、Bは水酸基、水酸基を有しないアミノ基又は水酸基を有するアミノ基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。）

- 20    （3）支持体上に少なくとも記録層、保護層を形成し、その表面にパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物からなる潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が式（I）で表される化合物を含有することを特徴とする磁気ディスク。

（1）本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミノ基である化合物について。

- 25    （1-1）合成方法

まず、繰返し単位が  $(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_n -$  で両末端が水酸基のパーフルオロポリエーテル、ピリジン、ジメチルアミノピリジン等の塩基性化合物（反応に伴う  $CF_3SO_3H$  などの副生の酸成分をトラップし、反応を促進する）およびジクロロメタンを混合した溶液に、無水トリフルオロメタンスルホン酸を攪拌しながら室温下で滴下する。無水トリフルオロメタンスルホン酸の添加量はパーフルオロポリエーテルの2当量以上である。反応の終点をNMRで確認後、反応混合物からパーフルオロヘキサンで抽出することにより、目的とするトリフラートを得る。次いで、トリフラートに水酸基を有するアミン化合物および必要に応じてパーフルオロヘキサンを添加して還流温度で攪拌する。水酸基を有するアミン化合物の投入量はトリフラートの2当量以上である。投入したトリフラートが残っていないことをNMRで確認し反応を完了させる。その後、反応混合物にパーフルオロヘキサンを添加し、ジクロロメタンおよびエタノールまたは水で洗浄し、目的物の化合物（I）を得る。両末端が水酸基のパーフルオロポリエーテルとしてはアウシモント社製 F o m b l i n Z d o l などがある。この化学構造は、 $HO-CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_n - CF_2CH_2OH$  であり、 $m$  及び  $n$  は上記の通りであり、分子量分布があり、平均分子量は約1000～7000である。

水酸基を有するアミン化合物としては例えば炭素数1～8のアルカノールアミン、炭素数7～20の芳香族アミンアルカノール、炭素数6～20のヘテロアミンアルカノール等を例示することができる。

炭素数1～8のアルカノールアミンとしてはメタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン等を例示することができる。炭素数7～20の芳香族アミンアルカノールとしては、2-アニリノエタノールアミン等を例示することができる。

炭素数6～20のヘテロアミンアルカノールとしては1-ピペラジンエタノール

等を例示することができる。

(1-2) 水酸基を有するアミノ基

本発明の化合物は、パーフルオロポリエーテルの末端の少なくとも1つが水酸基を有するアミノ基である。水酸基を有するアミノ基、即ちAとしては、例えば  
5 ジエタノールアミノ基、エチルエタノールアミノ基、ジプロパノールアミノ基、  
2-アニリノエタノール基、1-ピペラジンエタノール基などを挙げる  
ことができる。

(1-3) 水酸基を有しないアミノ基または水酸基

本発明のパーフルオロポリエーテルの末端の少なくとも1つは水酸基を有する  
10 アミノ基であるが、他の末端は水酸基を有しないアミノ基または水酸基であつて  
良い。水酸基を有しないアミノ基を導入するには、上記(1-1)の合成方法に  
おいて、水酸基を有するアミン化合物の等量以下の水酸基を有しないアミン化合  
物を併用することにより行うことができる。

上記の併用により、水酸基を有しないアミノ基がパーフルオロポリエーテルの  
15 両末端に導入された化合物、水酸基を有するアミノ基がパーフルオロポリエー  
テルの両末端に導入された化合物および水酸基を有しないアミノ基と水酸基を有す  
るアミノ基がパーフルオロポリエーテルの各末端に導入された化合物の3成分の  
混合物が得られる場合がある。この場合は3成分系の混合物をそのまま本発明の  
潤滑剤として用いることができるが、これらの成分をカラムクロマトグラフィー、  
20 超臨界炭酸抽出法などの方法で精製することにより、純粋な水酸基を有しないア  
ミノ基と水酸基を有するアミノ基がパーフルオロポリエーテルの各末端に導入さ  
れた化合物を得ることができる。

水酸基を有しないアミン化合物としては例えば炭素数1~10での脂肪族アミ  
ン、炭素数6~20の芳香族アミン、炭素数4~20のヘテロアミン等を例示す  
25 ることができる。



炭素数 1 ～ 10 の脂肪族アミンとしては例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン等を例示することができる。炭素数 6 ～ 20 の芳香族アミンとしては、アニリン、ジフェニルアミン等を例示することができる。

- 5 炭素数 4 ～ 20 のヘテロアミンとしてはピペラジン等を例示することができる。

水酸基を有しないアミノ基としては例えばジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などを挙げるることができる。

m は 5 ～ 36、好ましくは 7 ～ 25、更に好ましくは 7 ～ 15 の実数である。

n は 4 ～ 30、好ましくは 6 ～ 25、更に好ましくは 6 ～ 15 の実数である。

10 (1-4) 用途

本発明のパーフルオロポリエーテル化合物の用途は磁気ディスク装置内の磁気ディスクの摺動特性を向上させるための潤滑剤としての用途が挙げられる。これは磁気ディスクとヘッドとの摩擦係数の低減が目的であるので、磁気ディスク以外にも磁気テープなどの記録媒体とヘッドとの間に摺動が伴う他の記録装置に対する用途も考えられる。また記録装置に限らず摺動を伴う部分を有する機器の潤滑剤としての用途も考えられる。更に F o m b l i n 系のパーフルオロポリエーテルの分解を抑制する効果も期待できるので潤滑剤の添加剤としての用途も挙げられる。

(1-5) 使用方法

- 20 本発明のパーフルオロポリエーテル化合物を用いて潤滑層を形成するにはバルクの状態で表面に塗布する方法もあるが、必要以上に厚く付着してしまうことがある。この場合は溶媒に希釈して塗布する。溶媒は含フッ素のものが本発明の化合物との相溶性が良好である。例えば 3 M 株式会社製 H F E - 7 1 0 0, H F E - 7 2 0 0、デュポン株式会社製 パートレル X F 等が挙げられる。磁気ディスク、  
25 磁気テープなどの潤滑剤として用いる際は一般に塗布法によるのが好ましい。な

お本発明の化合物を潤滑剤の添加剤として使用することもできる。

## (2) 磁気ディスクについて

### (2-1) 磁気ディスクの構成

図1に本発明の磁気ディスクの断面の模式図を示す。

- 5 本発明の磁気ディスクは、まず支持体1上に少なくとも1層以上の記録層2、その上に保護層3、更にその上に本発明の化合物を含有する潤滑層4を最外層として有する。

支持体としてはアルミニウム合金、ガラス等のセラミックス、ポリカーボネート等が挙げられる。

- 10 磁気ディスクの記録層である磁性層の構成材料としては鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性体を形成可能な元素を中心として、これにクロム、白金、タンタル等を加えた合金、又はそれらの酸化物が挙げられる。これらはメッキ法、或いはスパッタ法等で形成される。

- 15 保護層はカーボン、SiC、SiO<sub>2</sub>等の材質が挙げられる。これらは主にスパッタ法で形成される。また保護層をスパッタ法で製膜する場合、Ar/N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で行うことで保護層の硬度を高めることが可能である。

- 20 ところでディスクの表面には1～3nm程度の突起のあるものと平滑なものがある。突起の有無は磁気ディスク装置の構成によって異なる。CSS方式の場合はディスク起動時のディスクとヘッドの間に大きな粘着力がかかる恐れがあるため、この方式のディスクにはこの粘着力を小さくするため突起が設けられている。

一方Load/Unload方式の場合はディスク起動時のディスクとヘッドの間に粘着力が発生することはないので突起の無い平坦なディスクを用いることができる。

### (2-2) 潤滑層の形成方法

- 25 次に潤滑層の形成方法を記述する。現在潤滑層の厚さは約1～2nmであるた

め、粘性が $40^{\circ}\text{C}$ で $20\text{mm}^2/\text{sec}$ 程度のバルクのパーフルオロエーテルを塗布したのでは膜厚が大きくなりすぎる恐れがある。そこで塗布の際は溶媒に溶解したものを用いる。本発明の化合物を潤滑剤として用いる場合も潤滑剤の添加剤として用いる場合も溶媒に溶解した方が必要な膜厚に制御しやすい。但し、濃度は塗布方法・条件、添加割合等により異なる。塗布方法はディップ法、スピンコート法等が挙げられる。

用いる溶媒はパーフルオロポリエーテルおよび本発明の化合物を溶解するものを選択する。具体的には3M社製PF-5060, PF-5080, HFE-7100, HFE-7200、デュポン社製のバートレルXF等の含フッ素溶媒が挙げられる。

### (2-3) 応用

本発明の磁気ディスクは、ディスクを格納し、情報の記録・再生・消去を行うためのヘッドやディスクを回転するためのモーター等が装備されている磁気ディスクドライブとそのドライブを制御するための制御系からなる磁気ディスク装置に適用できる。このような磁気ディスク装置では磁気ディスクを回転させるモーターから生じる発熱でハードディスクドライブ内の温度はかなり上がっている。このような状態でヘッドとディスク表面が摺動状態にある。

本発明の磁気ディスク、およびそれを応用した磁気ディスク装置の用途としては電子計算機、ワードプロセッサ等の外部メモリーが挙げられる。またナビゲーションシステム、ゲーム、携帯電話、PHS等の各種機器、及びビルの防犯、発電所等の管理・制御システムの内部・外部メモリー等にも適用可能である。

### <作用>

本発明のパーフルオロポリエーテル化合物が潤滑剤飛散低減、潤滑剤分解抑制を同時に付与できたことにより、該潤滑剤を用いて形成された潤滑層を有する磁気ディスクを提供でき、該磁気ディスクを装着した磁気ディスク装置により高速

の記録再生が可能となる。

本発明のパーフルオロポリエーテル化合物が高い吸着性を有し潤滑剤の飛散を低減できる理由は、水酸基及びアミノ基の両方がディスク上の保護膜と強固な吸着作用を起こすためと考えられ、また分解が抑制されるのは、分子内に存在する

5 アミノ基がルイス塩基として働き、パーフルオロポリエーテルに先立ち  $Al_2O_3$  と相互作用することで、パーフルオロポリエーテルの分解を抑制すると考えられる。

#### 図面の簡単な説明

- 10 図1は本発明の磁気ディスクの構成を示す断面図である。1は支持体、2は記録層、3は保護層、4は潤滑層である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施
- 15 例に限定されるものではない。

#### 実施例1

$(HOCH_2CH_2)_2N-CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$  [化合物1] の合成

- 末端にヒドロキシル基を有するパーフルオロポリエーテルであるアウシモント
- 20 社製 Fomblin Z-DOL (10.0 g)、ピリジン (8.7 g)、ジメチルアミノピリジン (1.8 g) およびジクロロメタン (50 ml) を攪拌混合する。
- この溶液に対して、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (13.9 g) をゆっくりと添加し、室温にて48時間攪拌を継続する。NMRにより反応の終点を確認し、攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパーフルオロヘキサン
- 25 (90 ml) を添加し、ジクロロメタンとエタノールの混合溶液を用いて洗浄す

る。蒸留によりパーフルオロヘキサンを除去して、目的とするトリフラート（10.3 g）を得た。得られたトリフラート（10.0 g）とジエタノールアミン（8.0 g）を、105℃で48時間攪拌を継続する。NMRにより反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパートレルX F（30 ml）を添加し、水とメタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりパートレルX Fを除去して、目的とする化合物1（9.0 g）を得た。

元素分析は化合物1が完全燃焼しないため求められなかった。以下に合成方法を示す化合物（化合物2～5）も完全燃焼しないため求められなかった。この原因はこれら化合物のフッ素含有量が大きいと推定される。

よって本発明の化合物の分析結果はNMRのみ示す。

$^1\text{H}$ -NMR（溶媒：パーフルオロヘキサン、基準物質：テトラメチルシラン）：

$\delta = 3.0 \text{ ppm}$  [8H, Rf-[CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>],

3.2 ppm [4H, Rf-[CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>],

3.6 ppm [8H, Rf-[CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>],

5.0 ppm [4H, Rf-[CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]

$^{19}\text{F}$ -NMR（溶媒：なし、基準物質：生成物中のOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Oを-125.9 ppmとする。）：

$\delta = -72.8 \text{ ppm}$ 、 $-75.1 \text{ ppm}$  [4F, Rf-[CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]

$m = 11.1$                        $n = 10.0$

## 実施例2

ピペラジンエタノールを末端に有する化合物〔化合物2〕の合成

実施例1に記載の方法にて得られたトリフラート（10.0 g）と1-ピペラ

ジンエタノール（6.5 g）を、105℃で48時間攪拌を継続する。NMRに

より反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパートレルXF (30 ml) を添加し、水とメタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりパートレルXF を除去して、目的とする化合物 2 (7.2 g) を得た。

5 化合物 2 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒: パーフルオロヘキサン、基準物質: テトラメチルシラン):

$\delta = 2.4 \text{ ppm}$  [8H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],

2.4 ppm [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],

2.8 ppm [8H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],

10 3.6 ppm [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],

4.0 ppm [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],

$^{19}\text{F}$ -NMR (溶媒なし、基準物質: 生成物中の  $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$  を  $-125.9 \text{ ppm}$  とする。)

$\delta = -73.7 \text{ ppm}$ ,  $-75.7 \text{ ppm}$  [4F, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ]

15  $\text{H}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$

(上記構造式中の  $-\text{N}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=\text{N}-$  はピペラジニル基をあらわす。)

$m = 9.2$                        $n = 11.8$

### 実施例 3

$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2$

20  $\text{CH}_2-\text{OH}$  [化合物 3] の合成

実施例 1 に記載の方法にて得られたトリフラート (10.0 g) とジエタノールアミン (4.0 g) を、 $105^\circ\text{C}$  で 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパートレルXF (30 ml) を添加し、水とメタノールの混合溶液を用いて洗浄する。

25 カラムクロマトグラムによる精製を行った後、蒸留によりパートレルXF を除去

し、目的とする化合物 3 (2.0 g) を得た。

化合物 3 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

$^{19}\text{F}$ -NMR (溶媒なし、基準物質：生成物中の  $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$  を  $-125.9$  ppm とする。)

- 5  $\delta = -81.3$  ppm,  $-83.3$  ppm [2 F, Rf- $(\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH})$ ]  
 $\delta = -72.8$  ppm,  $-75.1$  ppm [2 F, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ ]  
 $m = 10.0$                    $n = 11.0$

#### 実施例 4

- 10 2-エチルアミノエタノールを末端に有する化合物 [化合物 4] の合成

実施例 1 に記載の方法にて得られたトリフラート (10.0 g) と 2-エチルアミノエタノール (6.1 g) を、 $105^\circ\text{C}$  で 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパートレル XF (30 ml) を添加し、水とメタノールの混合液を用いて洗浄する。蒸留によりパートレル XF を除去して、目的とする化合物 4 (6.8 g) を得た。

化合物 4 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒：パーフルオロヘキサン、基準物質：テトラメチルシラン) :

- $\delta = 1.2$  ppm [6H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],  
 20  $2.3$  ppm [2H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],  
 $2.9$  ppm [8H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],  
 $3.2$  ppm [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ],  
 $3.5$  ppm [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ ]

- $^{19}\text{F}$ -NMR (溶媒なし、基準物質：生成物中の  $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$  を  $-125.9$  ppm とする。)

$\delta = -74.5 \text{ ppm}, -76.6 \text{ ppm} [4\text{F}, \text{Rf} - [\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2]$

$m = 10.9 \quad n = 10.5$

比較例 1 (米国特許 6083600 号明細書に記載の化合物)

5  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m - (\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  [化合物 5] の合成

末端にヒドロキシル基を有するパーフルオロポリエーテルであるアウシモント社製 Fomblin Z-DOL (10.0 g)、ピリジン (8.7 g)、ジメチルアミノピリジン (1.8 g) およびジクロロメタン (50 ml) を攪拌混合する。

- 10 この溶液に対して、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (13.9 g) をゆっくりと添加し、室温にて 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパーフルオロヘキサンを添加し、ジクロロメタンとエタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりパーフルオロヘキサンを除去して、目的とするトリフラート (10.3 g) を得
- 15 た。得られたトリフラート (10.0 g) とジプロピルアミン (7.2 g) を、還流温度下で 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパーフルオロヘキサンを添加し、ジクロロメタンとエタノールの混合溶液を用いて洗浄する。カラムクロマトグラムによる精製を行った後、蒸留によりパーフルオロヘキサンを除去し、目的とする化合物 5 (9.0 g) を得た。
- 20

化合物 5 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒: パーフルオロヘキサン、基準物質: テトラメチルシラン):

$\delta = 1.03 \text{ ppm} [12\text{H}, \text{Rf} - [\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2]$ ,

25  $1.58 \text{ ppm} [8\text{H}, \text{Rf} - [\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2]$ ,



2.67 ppm [8H, Rf - [CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>],

3.08 ppm [4H, Rf - [CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]

<sup>19</sup>F-NMR (溶媒なし、基準物質：生成物中のOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Oを  
-125.9 ppmとする。)

5 δ = -74.6 ppm, -76.7 ppm [4F, Rf - [CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]

m = 11.2      n = 10.1

#### 試験例1 ボンド率の測定

実施例1～4及び比較例1で合成した化合物(化合物1～5)をそれぞれ3M  
10 社製HFE-7100に溶解する。この溶液の化合物1～5の濃度はいずれも  
0.1重量%である。直径2.5インチの磁気ディスクをこの溶液に1分間浸漬し、  
速度2mm/sで引き上げた。その後100℃の恒温槽に20分間この磁気ディ  
スクを入れ、溶媒であるHFE-7100を揮発させる。この後、エリプソメー  
ターでディスク上の化合物の平均膜厚を測定する(この膜厚をf Åとする)。次  
15 に、このディスクをHFE-7100中に10分間浸漬し、速度4mm/sで引  
き上げた後、室温下で静置し溶媒を揮発させる。この後、ディスク上に残った化  
合物の平均膜厚をエリプソメーターで測定する(この膜厚をb Åとする)。ディ  
スクとの密着性の強弱を示す指標として、一般に用いられているボンド率を採用  
した。ボンド率は、下記式で表される。

20 ボンド率(%) = 100 b / f

また比較のためアミノ基を含まないパーフルオロポリーテルとして、アウシモ  
ント社製Fomblin Zdolを上記と同様にボンド率を測定した。なおF  
omblin Zdol (Zdol-4000)を化合物6と記述する。HO-  
CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-(CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH

25 [m = 20.0      n = 19.6、化合物6]

これらの化合物のボンド率を測定した。結果を表1に示す。これらの結果から本発明のアミノ基と水酸基を含むパーフルオロポリエーテル化合物は、磁気ディスクとの密着性が大きく、強い吸着力で結合した潤滑層を形成できるという効果が確認された。

5   〔表1〕

試料	ボンド率 (%)
化合物1 (実施例1の化合物)	45
化合物2 (実施例2の化合物)	42
化合物3 (実施例3の化合物)	45
化合物4 (実施例4の化合物)	35
化合物5 (比較例1の化合物)	21
化合物6 (Fomblin Zdol-4000)	17

試験例2 酸化アルミニウムに対する耐分解性の測定

実施例1～4及び比較例1で合成した化合物（化合物1～5）並びに化合物6のそれぞれに20重量%の酸化アルミニウム〔和光純薬工業（株）製、 $\alpha$ -アルミナ、平均粒子径； $0.5\mu\text{m}$ 〕を入れ、振とう器を用いて15分以上混合した試料を用いて、酸化アルミニウムの有無による熱挙動の比較を熱分析装置（TG／DTA）を使用して実施した。試験は、試料20mgを白金製容器に入れ、窒素雰囲気下、 $250^{\circ}\text{C}$ の一定温度で加熱し、化合物の重量減少の経時変化を調べた。

15   結果を表2に示す。表2から明らかなように、本発明のパーフルオロポリエーテル化合物は、酸化アルミニウムによる耐分解性に優れていることが確認された。

〔表 2〕

試 料	重量減少率 (%)			
	アルミナなし		アルミナあり	
	100分後	200分後	100分後	200分後
化合物 1 (実施例 1 の化合物)	5	8	6	1 1
化合物 2 (実施例 2 の化合物)	5	9	7	1 1
化合物 3 (実施例 3 の化合物)	6	9	7	1 2
化合物 4 (実施例 4 の化合物)	4	1 0	6	8
化合物 5 (比較例 1 の化合物)	1 0	2 0	1 1	2 3
化合物 6 (Fomblin Zdol-4000)	1 5	2 8	3 3	1 0 0

## 試験例 3

試験例 1 と同様にして濃度 0.1 重量%の化合物 1～4 の H F E - 7 1 0 0 溶  
5 液を調製する。直径 3 インチの A 1 合金製ディスクの表面に磁性層を有するハー  
ドディスクの表面にカーボン層（層厚；約 1 5 n m）をスパッタ蒸着法で形成し  
た。カーボン層は D L C 保護膜である。このディスクを上記 H F E 溶液に 1 分間  
浸漬し、速度 2 m m / s で引き上げた。その後 1 0 0 ℃の恒温槽に 2 0 分間放置  
10 することで化合物 1～3 からなる潤滑層を表面に形成した磁気ディスクを作製し  
た。この潤滑層の平均膜厚は平均 2 0 ～ 2 5 Å である。また比較のため化合物 6  
からなる潤滑層を形成した磁気ディスクも作製した。潤滑層形成は化合物 1～4  
と同様の方法であるが溶液の濃度（0.2 重量%）のみ異なる。こうして形成さ  
れた潤滑層の平均膜厚は 2 2 Å である。

こうして形成された磁気ディスクをランプロード機能を取り付けた C S S テス  
15 ターに装着し、ヘッドをディスク外に待機させた状態にして回転数 1 2, 0 0 0  
r p m で 1, 0 0 0 時間連続回転させた後、ヘッドをディスク上に移動させヘッ

ド荷重 2 g、回転数 12,000 rpm でヘッドをディスクと摺動し、回転時の摩擦力を測定した。

化合物 1～4 を塗布した磁気ディスクの摩擦力はいずれも 2 g 以下であった。しかし化合物 6 を塗布した磁気ディスクの摩擦力は 5 g 以上であった。

- 5 これら磁気ディスク表面を顕微鏡で観察したところ化合物 6 を塗布した磁気ディスクではヘッドとの接触部分には摺動したことを示す痕跡がついていた。これは DLC 保護膜が削れていることを示している。化合物 1～4 を塗布した磁気ディスク表面には上記摺動痕は観察されなかった。

- これら磁気ディスクの 1,000 時間回転した後の潤滑層の厚さを調べた結果、  
10 化合物 1～4 からなる潤滑層はいずれも 1,000 時間回転後に初期膜厚の 80% 以上の 18 Å 以上を確保していた。しかし化合物 6 からなる潤滑層は 1,000 時間回転後に初期膜厚の 30% 以下の 6 Å になっていた。潤滑層が薄くなるということは磁気ディスクの回転によって潤滑層を構成している化合物が飛散するため起こる現象である。平均膜厚が 6 Å 程度まで減少すると表面上の部分的  
15 には化合物の全く存在しない箇所がでてくる。即ち潤滑層に部分的に欠陥が生じるためにその潤滑性が大幅に低下し摩擦力が大きくなったと考えられる。

- さらに 1,000 時間回転後のヘッドの摺動面を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で元素分析したところ、化合物 5 を潤滑層としたディスクと摺動していたヘッドは、Al-F の結合由来の  
20 シグナルが強く観察され、パーフルオロエーテルがヘッド表面の Al と反応し分解したことが示唆された。これに比べ化合物 1～4 を潤滑層としたディスクと摺動していたヘッドは Al-F の結合由来のシグナルは検出されなかった。このことから、化合物 1～4 は化合物 6 に比べて分子内のパーフルオロポリエーテル鎖がヘッド部材中の Al 化合物により分解しにくいものと推察される。

- 25 以上の結果より、本発明のアミノ基と水酸基を含むパーフルオロポリエーテル

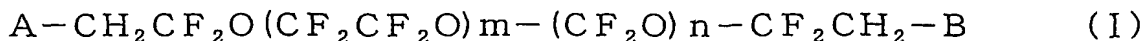
化合物は極めて低飛散性の磁気ディスク用潤滑剤として機能する効果が認められた。

#### 産業上の利用可能性

- 5 本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミノ基である化合物は従来困難であった潤滑剤飛散低減、潤滑剤分解抑制という2つの課題を同時に達成する潤滑剤を提供する。また、本発明の化合物を潤滑剤として用いた磁気ディスクは高回転での連続回転にも耐える効果を有する。

## 請求の範囲

1. 式 (I) で表される化合物。



5 (式中Aは水酸基を有するアミノ基、Bは水酸基、水酸基を有しないアミノ基又は水酸基を有するアミノ基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。)

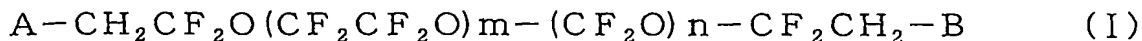
2. 水酸基を有するアミノ基が、炭素数1～8のアルカノールアミン、炭素数7～20の芳香族アミンアルカノール、炭素数6～20のヘテロアミンアルカノールより、窒素原子に結合している水素原子を除いたものである請求の範囲第1項記載の化合物。

3. 水酸基を有するアミノ基が、ジエタノールアミノ基、エチルエタノールアミノ基、ジプロパノールアミノ基、2-アニリノエタノール基、1-ピペラジンエタノール基である請求の範囲第2項記載の化合物。

15 4. 水酸基を有しないアミノ基が、炭素数1～10の脂肪族アミン、炭素数6～20の芳香族アミン、炭素数4～20のヘテロアミンより、窒素原子に結合している水素原子を除いたものである請求の範囲第1項記載の化合物。

20 5. 水酸基を有しないアミノ基が、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基である請求の範囲第4項記載の化合物。

6. 式 (I) の化合物を含有する潤滑剤。

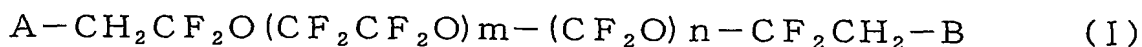


25 (式中Aは水酸基を有するアミノ基、Bは水酸基、水酸基を有しないアミノ基又は水酸基を有するアミノ基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。)

7. 水酸基を有するアミノ基が、ジエタノールアミノ基、エチルエタノールアミノ基、ジプロパノールアミノ基、2-アニリノエタノール基、1-ピペラジンエタノール基、である請求の範囲第6項記載の潤滑剤。

5 8. 水酸基を有しないアミノ基が、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンゾアミノ基、ジフェニルアミノ基である請求の範囲第6項記載の潤滑剤。

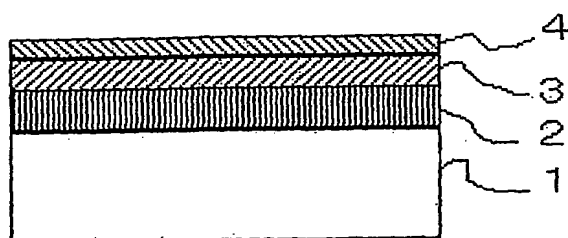
9. 支持体上に少なくとも記録層、保護層を形成し、その表面にパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物からなる潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする磁気  
10 ディスク。



(式中Aは水酸基を有するアミノ基、Bは水酸基、水酸基を有しないアミノ基又は水酸基を有するアミノ基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。)

1 / 1

Fig. 1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12570

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/333, G11B5/735, C07C217/42, C07C217/50,  
C07C217/28, C10M105/58, C10M107/44, // C10N40:18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/333, G11B5/735, C07C217/42, C07C217/50,  
C07C217/28-217/40, C10M105/58-105/66, C10M107/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6096694 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 01 August, 2000 (01.08.00), Claim & JP 11-172268 A Claims	1-9
A	JP 2001-158895 A (NEC Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 07-320255 A (Sony Corp.), 08 December, 1995 (08.12.95), Claims (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 December, 2003 (15.12.03)	Date of mailing of the international search report 13 January, 2004 (13.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12570

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-285223 A (Sony Corp., Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 11 December, 1987 (11.12.87), Claims (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G 65/333、G11B5/735、  
C07C217/42、C07C217/50、C07C217/28、  
C10M105/58、C10M107/44、//C10N 40:18

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G 65/333、G11B5/735、  
C07C217/42、C07C217/50、C07C217/28-217/40、  
C10M105/58-105/66、C10M107/44

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6096694 A (Fuji Electric Co., Ltd.) 2000. 08. 01 claim & JP 11-172268 A 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2001-158895 A (日本電気株式会社) 2001. 06. 12 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 07-320255 A (ソニー株式会社) 1995. 12. 08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-285223 A (ソニー株式会社、松本油脂製薬株式会社) 1987. 12. 11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9